

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

C.8G63/82

-1- 1ST NON NL-

~~C08G63/30~~) N° de publication :

2 419 949

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction.

PARIS

A1

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 79 05521

(54) Procédé de préparation de téréphthalate de polyéthylène à poids moléculaire élevé.

(51) Classification internationale (Int. Cl.⁷). C 08 G 63/34.

(22) Date de dépôt 2 mars 1979, à 15 h 41 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 18 mars 1978, n. P 28 11. 982.6 au nom de la demanderesse.*

DOC

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 41 du 12-10-1979.

(71) Déposant : Société dite : CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Serge Gouvernal, Conseil en brevets d'invention, 18, rue Marbeuf, 75008 Paris.

La présente invention est relative à un procédé de préparation de téréphtalate de polyéthylène à poids moléculaire élevé, en deux étapes, dans lequel :

a) en une première étape, on fait réagir un téréphtalate de dialkyle sur l'éthylène-glycol en présence de 35 à 290 parties par million de manganèse sous la forme d'un sel de manganèse-(II) et de 6 à 95 parties par million de cobalt sous la forme d'un sel de cobalt-(II), comme catalyseur, à des températures de 170 à 220°C, pour obtenir un produit de précondensation de bas poids moléculaire, puis on ajoute 45 à 140 parties par million de phosphore sous forme combinée,

b) en une deuxième étape, on achève la condensation du produit de précondensation obtenu, en présence de catalyseurs, à des températures de 270 à 290°C et à basse pression, pour obtenir un téréphtalate de polyéthylène à poids moléculaire élevé.

Il est connu de préparer un téréphtalate de polyéthylène de poids moléculaire élevé en faisant réagir des téréphtalates de dialkyle sur des diols. La fabrication technique s'effectue généralement en deux étapes.

En une première étape, tout d'abord, on fait réagir le téréphtalate de dialkyle à l'aide de catalyseurs de trans-estérification pour obtenir un téréphtalate de bis-(2-hydroxy-alkyle) ou des produits de précondensation de bas poids moléculaire de celui-ci. Ensuite, on condense le précondensat ainsi obtenu, en une deuxième étape, en présence de catalyseurs de polycondensation, pour obtenir un téréphtalate de polyéthylène de poids moléculaire élevé, en appliquant de hautes températures et une basse pression.

Pour obtenir un temps de réaction techniquement praticable, il faut accélérer aussi bien la réaction de trans-estérification que celle de polycondensation au moyen de catalyseurs. Toutefois, les catalyseurs usuels ne favorisent pas seulement la réaction de formation de polyester, mais également des réactions de dégradation, pendant la trans-estérification et la polycondensation. Ils déterminent ainsi des propriétés essentielles du polyester comme la couleur, le point de fusion et la résistance à la chaleur. On sait peu de choses sur l'influence exercée par la nature et la quantité des catalyseurs sur la stabilité des polyesters vis-à-vis de l'hydrolyse. Habituellement, on utilise des catalyseurs différents pour chacune des deux étapes de réaction.

Ainsi, on utilise par exemple comme catalyseurs des sels de plomb, de cadmium, de calcium, de magnésium, de zinc, de cobalt ou de manganèse.

5 L'inconvénient des sels de zinc comme catalyseurs est que, pendant la trans-estérification et la polycondensation, ils catalysent fortement les réactions de dégradation du polyester et nuisent ainsi aux propriétés du produit final [*"Faserforschung und Textil-*
10 *technik"* 24, 445 (1973)]7.

Les composés de manganèse, de plomb, de cadmium et de cobalt colorent le téréphtalate de polyéthylène fini [*"Faserforschung und Textiltechnik"* 13, 481 (1962)]7, tandis que les composés de calcium et de magnésium, s'ils donnent des produits incolores, ont une activité catalytique inférieure [*"Polymer"* 16, 185 (1975)]7.
15 On peut éviter en partie de façon connue les effets désavantageux des catalyseurs de trans-estérification pendant la polycondensation en ajoutant préalablement des composés de phosphore [*"Faserforschung und Textiltechnik"* 19, 372 (1968)] ; brevets britanniques n° 588 833 et 769 2207.

Comme catalyseurs de polycondensation, on utilise habituellement des composés d'antimoine, de titane ou de germanium.
20

L'inconvénient des composés d'antimoine est qu'au cours de la polycondensation, il se produit une réduction partielle en antimoine métallique, de sorte que les produits de condensation tirent sur le gris [*H. Ludwig, "Polyesterfasern", Akademie-Verlag,*
25 *Berlin 1975 ; DE-OS 2 126 218*]7.

L'utilisation de composés de titane aux concentrations usuelles conduit, dans le cas du téréphtalate de polyéthylène à des produits colorés en jaune [*"J. Polymer Sci". (A), 4, 1851 (1966)*]7.

Les composés de germanium, utilisés comme catalyseurs de polycondensation, donnent à vrai dire des produits incolores, mais
30 ils accélèrent la réaction de polycondensation dans une moindre mesure que les composés d'antimoine, par exemple, et c'est pourquoi il faut des temps de réaction plus longs, ce qui nuit, par exemple, aux propriétés des téréphtalates de polyéthylène [*"Faserforschung und Textil-*
35 *technik"* 13, 481 (1962)] ; *DE-OS 2 107 247*7.

Outre ces catalyseurs appliqués en tant que constituants individuels, on a déjà appliqué aussi des associations de différents catalyseurs, en particulier pour améliorer la couleur du polyester (*DE-OS 2 126 218* et *2 548 630*). Dans des expériences utilisant par exemple le téréphtalate de polyéthylène pour la fabrication de monofilaments

destinés aux tissus filtrants, on a observé que les produits fabriqués à l'aide des catalyseurs ou associations de catalyseurs connus se dégradent très fortement au contact d'un filtrat aqueux chaud, ce qui fait que le tissu filtrant perd de sa résistance et devient

5 inutilisable mécaniquement.

Le DE-OS 2 707 832 propose un mélange de catalyse comprenant des composés de manganèse, de cobalt, de phosphore, de titane et d'antimoine. A l'exception du composé de phosphore, on ajoute déjà tous les constituants de catalyseur au début de la première

10 étape de réaction (trans-estérification). Les téréphtalates de polyéthylène obtenus selon ce procédé présentent une forte coloration et une faible résistance à l'hydrolyse et à la chaleur.

Pour la première étape (trans-estérification), on connaît déjà, par le brevet britannique n° 1 135 233, une association catalytique de composés de manganèse et de cobalt.

15

Le DE-OS 2 020 330 décrit l'addition de carbodiimides à des polyesters entièrement condensés, avant leur transformation. Il s'agit par là notamment d'obtenir une meilleure stabilité vis-à-vis de l'hydrolysé. Toutefois, on a constaté que ces polyesters présentent des colorations.

20

L'invention a donc pour but de préparer un téréphtalate de polyéthylène qui soit stable vis-à-vis de l'hydrolyse en présence d'eau chaude, sans que les propriétés générales usuelles antérieurement connues soient diminuées.

25

Selon l'invention, ce problème est résolu par le fait qu'à la deuxième étape, on ajoute au mélange de réaction, comme catalyseur, de 115 à 230 parties par million de germanium sous la forme d'un sel de germanium-(IV), ainsi que de 2 à moins de 20 parties par million de titane sous la forme d'un sel de titane-(IV), toutes

30

les indications de quantités des constituants de catalyseur étant relatives aux unités acide téréphtalique, et qu'après avoir ajouté les constituants de catalyseur, pour exécuter la deuxième étape, on élève d'abord la température et qu'on abaisse ensuite continuellement la pression en dessous de 0,5 millibar.

35

Comme téréphtalates de dialkyle, on peut envisager ceux qui sont dérivés d'alcanols contenant de 1 à 4 atomes de carbone, en particulier le téréphtalate de diméthyle. Au maximum 20 % des

unités acide téréphtalique peuvent être remplacées par d'autres acides dicarboxyliques en eux-mêmes usuels.

Ces constituants modificateurs peuvent être, par exemple, des acides dicarboxyliques aliphatiques contenant au maximum 20
5 atomes de carbone, ou des acides dicarboxyliques cyclo-aliphatiques ou aromatiques. Des exemples d'acides dicarboxyliques appropriés sont les acides succinique, adipique, sébacique, dodécane-dioïque, cyclohexane-dicarboxylique, isophtalique, diphényle-dicarboxylique, et l'acide naphthalène-(2,6- ou -2,7)-dicarboxylique.

10 On trans-estérifie l'ester d'alkyle avec l'éthylène-glycol. Au maximum 20 % du diol peuvent être remplacés par d'autres diols aliphatiques ou cyclo-aliphatiques contenant de 3 à 12 atomes de carbone comme le butane-diol-(1,4), l'hexane-diol-(1,6), le dodécane-diol-(1,12), le néopentylène-glycol, le 1,4-bis-(hydroxyméthyl)-
15 cyclohexane, etc...

Le rapport entre ester de dialkyle et éthylène-glycol est en général compris entre 1 : 1,5 et 1 : 3, de préférence entre 1 : 1,8 et 1, 2,2. On conduit de préférence la réaction à une température de 180 à 195°C. La trans-estérification est achevée quand la quantité
20 théorique d'alcanol a distillé.

Selon l'invention, à l'étape de trans-estérification, on utilise comme catalyseurs des sels de manganèse-(II) et de cobalt-(II). Lessels utilisés comme catalyseurs peuvent être ajoutés isolément ou sous forme de mélange.

25 Comme sels de manganèse-(II), on utilise des sels d'acides carboxyliques ou hydroxycarboxyliques contenant de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple l'acétate, le propionate, le succinate ou le lactate de manganèse-(II). En outre, on peut envisager le borate, l'oxyde, l'hydroxyde, le carbonate ou le glycolate de manganèse-(II).

30 On ajoute au mélange un sel de manganèse-(II) en quantité telle que - relativement aux unités acide téréphtalique - le mélange contienne de 35 à 290 et, de préférence, de 50 à 100 parties par million de manganèse. De préférence, on utilise l'acétate de manganèse-(II) tétrahydraté.

35 Comme autre constituant de catalyseur, on utilise des sels de cobalt-(II). On peut envisager les sels d'acides carboxyliques ou hydroxycarboxyliques contenant de 1 à 6 atomes de carbone

dans le squelette carboné, par exemple l'acétate, le propionate, le succinate ou le lactate de cobalt-(II). En outre, on peut utiliser aussi le nitrate, le chlorure, l'oxyde ou l'éthylène-glycolate de cobalt-(II). On ajoute au mélange un sel de cobalt-(II) en quantité telle que - relativement aux unités acide téréphtalique - le mélange contienne de 6 à 95 et, de préférence, de 9 à 30 parties par million (ppm) de cobalt. Un constituant préférentiel de catalyseur est l'acétate de cobalt-(II) tétrahydraté en solution dans l'éthylène-glycol.

10 Après la fin de l'étape de trans-estérification, on ajoute - relativement aux unités acide téréphtalique - de 45 à 140 et, de préférence, de 70 à 110 ppm de phosphore sous forme combinée. Comme composés de phosphore, on utilise par exemple l'acide phosphoreux ou l'acide phosphorique. Toutefois, on peut aussi utiliser des
15 phosphites ou phosphates d'alkyle ou d'aryle contenant de 1 à 12 atomes de carbone dans le squelette carboné, par exemple les phosphites ou phosphates de triméthyle, de tri-n-butyle et de tridodécyle, les phosphites ou phosphates de triphényle substitués. De préférence, on ajoute du phosphite ou du phosphate de triphényle.

20 En outre, on ajoute au mélange des sels de germanium-(IV) ou de titane-(IV).

On utilise les sels de germanium-(IV) en quantité telle que le mélange contienne, relativement aux unités acide téréphtalique, de 115 à 230 et, de préférence, de 120 à 160 ppm de germanium.
25 Comme sels de germanium-(IV), on peut envisager entre autres l'oxyde ou l'éthylène-glycolate de germanium-(IV) ou des germanates alcalins. L'oxyde de germanium-(IV) en solution dans l'éthylène-glycol est particulièrement préférentiel.

Comme autre constituant de catalyseur pour l'étape de
30 polycondensation, on utilise des sels de titane-(IV). On ajoute ceux-ci au mélange en quantité telle que celui-ci contienne, relativement aux unités acide téréphtalique, de 2 à moins de 20 et, de préférence, de 5 à 15 ppm de titane. On introduit les sels de titane-(IV) sous la forme d'alcoxydes comme le tétraméthoxyde, le
35 tétrabutoxyde, le tétra-isopropoxyde ou le tétrapropoxyde de titane, de titanates ou d'hexafluorotitanates alcalins. On utilise, de préférence, le tétra-isopropoxyde de titane dans l'isopropanol comme solvant.

On utilise les constituants de catalyseur dans les proportions molaires ci-après :

Mn : Co = de 3 : 1 à 6 : 1, de préférence de 4 : 1 à 5 : 1,

Mn/Co : P = de 0,5 : 1 à 1 : 1, de préférence de 0,6 : 1 à 0,85 : 1

5 Ge : Ti = de 10 : 1 à 20 : 1, de préférence de 15 : 1 à 20 : 1

Ge/Ti : Mn/Co = de 1 : 1 à 3 : 1, de préférence de 1,5 : 1 à 2,5 : 1

Après la fin de la trans-estérification, on ajoute au mélange, de préférence d'abord le composé de phosphore et ensuite un mélange des composés métalliques. Toutefois, il est possible aussi
10 d'ajouter les trois constituants à la fois. Après cette addition, on chauffe le mélange à des températures de 270 à 290°C, de préférence de 275 à 285°C. Quand la température désirée est atteinte, on abaisse continuellement la pression dans le réacteur en dessous de 0,5 millibar.

15 On peut, par exemple, conduire le procédé comme suit :
A un mélange de téréphtalate de diméthyle et d'éthylène-glycol dans un rapport molaire d'environ 1 : 1,5 à 1 : 2,5, plus éventuellement des acides dicarboxyliques ou glycols comme modificateurs, on ajoute un mélange de sels de manganèse-(II) et de cobalt-(II) et on trans-
20 estérifie pendant 2 à 4 heures à une température de 180 à 200°C, sous atmosphère d'azote. Ensuite, on ajoute tout d'abord le composé de phosphore et on agite, après quoi on ajoute les sels germanium-(IV) et de titane-(IV). On élève la température du mélange de réaction à une valeur de 270 à 280°C. Une fois que la température désirée
25 est atteinte, on abaisse la pression en dessous de 0,5 millibar et on polycondense le mélange en l'espace de 2 à 4 heures jusqu'au degré de polycondensation désiré que l'on calcule en déterminant la viscosité spécifique réduite (VSR).

Le procédé selon l'invention conduit à des polyesters
30 incolores ayant de bonnes propriétés générales et, en particulier, une excellente stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse.

Toutes les indications de quantité s'entendent en poids.

EXEMPLE 1

35 Les expériences 1 à 7 ainsi que les expériences comparatives A à E du tableau 1, sont effectuées avec les quantités indiquées de catalyseurs et de composés de phosphore, selon la recette suivante.

- On fait réagir à 195°C pendant 3 heures, sous atmosphère d'azote, 12,8 kg de téréphtalate de diméthyle, 8,1 kg d'éthylène-glycol et les quantités de catalyseurs de trans-estérification indiquées au tableau 1, en séparant le méthanol libéré. On ajoute
- 5 ensuite la quantité de phosphate de triphényle indiquée au tableau 1 et on agite 30 mn, après quoi on ajoute les catalyseurs de polycondensation dans les quantités qui sont indiquées au tableau 1, puis on agite également 30 mn. En l'espace de 6 heures, on porte alors la température du mélange à 280°C, puis, en 2 heures, on
- 10 abaisse la pression à 0,3 millibar. Dans ces conditions de réaction, on polycondense le mélange en 2 heures. Après avoir supprimé le vide en ajoutant de l'azote, on sort le polyester fondu, on le refroidit dans l'eau et on le granule. Pour augmenter le poids moléculaire, on soumet le granulé à une post-condensation en phase
- 15 solide de façon connue (24 heures à 230°C et 0,1 millibar).

TABLEAU 1

Expérience	Catalyseur de trans-estérification	Catalyseur de polycondensation	VSR, dl/g, avant après, l'essai d'hydrolyse	Couleur de la matière fondue
1	3,32 g Mn (ac) ₂ 0,83 g Co (ac) ₂	10,76 g TPP	0,62	incolore
2	"	"	1,30	"
3	"	"	1,04	"
4	"	"	1,01	"
5	3,43 g Mn (ac) ₂ 0,65 g Co (ac) ₂	8,61 g TPP	1,19	"
6	"	"	1,07	"
7	2,92 g Mn (ac) ₂ 0,80 g Co (ac) ₂	9,47 g TPP	1,10	"
A	3,43 g Mn (ac) ₂	4,72 g TPP	1,20	Faiblement jaunâtre
B	3,43 g	6,90 g	1,34	"
C	4,29 g	10,76 g	0,84	Légèrement jaunâtre
D	4,08 g	11,1 g	1,07	Légèrement gris
E	3,17 g Zn (ac) ₂ 0,80 g Co (ac) ₂	-	1,20	Incolore

*) Mn (ac)₂ : acétate de manganèse-(II)Co (ac)₂ : acétate de cobalt-(II)Zn (ac)₂ : acétate de zinc

TPP : phosphate de triphényle

III : tétra-isopropoxyde de titane-(IV)

EXEMPLE 2

On conduit les expériences 8 à 11, ainsi que les expériences comparatives F à Y du tableau 2, avec les quantités indiquées de catalyseurs et de composés de phosphore, selon la recette suivante.

On chauffe à 190°C pendant 3 heures, sous atmosphère d'azote, 5 58,3 g de tétraphtalate de diméthyle, 37,2 g d'éthylène-glycol et les quantités de catalyseurs de trans-estérification indiquées par le tableau 2, en distillant le méthanol libéré. Après avoir ajouté la quantité de composé de phosphore et de catalyseurs de polycondensation indiquée au tableau 2, on élève la température du mélange 10 à 280°C en l'espace d'une heure, puis, en l'espace de 30 à 40 mn, on abaisse la pression en dessous de 0,4 millibar. Dans ces conditions, on polycondense le mélange en 80 à 100 mn. Pour augmenter le poids moléculaire, on soumet le produit à une post-condensation en phase solide (24 h à 230°C et 0,1 millibar).

15 On détermine la VSR sur une solution de 0,23 g de polyester dans 100 ml d'un mélange de phénol et de tétrachloréthane (rapport pondéral 60 : 40) à 25°C.

Pour déterminer la stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse, on détermine la VSR d'un échantillon du polyester avant et après un 20 traitement de 5 heures par l'eau à 130°C dans un récipient sous pression.

Les expériences désignées par des lettres ne sont pas conformes à l'invention.

TABLEAU 2

Expérience	Catalyseur de trans-estérification	Catalyseur de polycondensation		VSR, dl/g, avant après, l'essai d'hydrolyse		Couleur de la matière fondue
8	17,9 mg Mn(ac) ₂ 3,6 mg Co(ac) ₂	59 mg TPP	10,3 mg GeO ₂ 1 mg TlI ₂	1,57	1,45	incolore
9	15,2 mg Mn(ac) ₂ 2,9 mg Co(ac) ₂	42 mg TPP	6,3 mg GeO ₂ 1 mg TlI ₂	0,67	0,65	incolore
10	12 mg Mn(ac) ₂ 3,6 mg Co(ac) ₂	38 mg TPP	10,3 mg GeO ₂ 2 mg TlI ₂	0,65	0,63	incolore
11	12 mg Mn(ac) ₂ 3,6 mg Co(ac) ₂	18,7 mg TPPI ^{*)}	10,3 mg GeO ₂ 2 mg TlI ₂	0,62	0,62	incolore
F	17,9 mg Mn(ac) ₂ 3,6 mg Co(ac) ₂	59 mg TPP	10,3 mg GeO ₂	1,31	1,03	incolore
G	14,7 mg Mn(ac) ₂ 7,2 mg Co(ac) ₂	73 mg TPP	6,3 mg GeO ₂	1,29	1,13	incolore
H	14,7 mg In(ac) ₂ 6,5 mg Zn(ac) ₂	58 mg TPP	6,3 mg GeO ₂	1,32	1,11	incolore
I	18,4 mg In(ac) ₂ ^{*)} 3,2 mg Mg(ac) ₂	58 mg TPP	6,3 mg GeO ₂ 2 mg TlI ₂	0,63	0,60	légèrement jaunâtre
K	14,7 mg Mn(ac) ₂ 6,4 mg Mg(ac) ₂	73 mg TPP	6,3 mg GeO ₂	1,22	1,16	"

..../....

TABLEAU 2 (suite)

Expérience	Catalyseur de trans-estérification	Catalyseur de polycondensation		VSR, dl/g, avant après, l'essai d'hydrolyse		Couleur de la matière fondue
L	18,4 mg Mn(ac) ₂	49 mg TPP	6,3 mg GeO ₂	1,44	1,20	faiblement jaune
M	18,4 mg Mn(ac) ₂	49 mg TPP	12,5 mg GeO ₂	1,31	1,15	"
N	25,6 mg Mn(ac) ₂	68,5 mg TPP	34,5 mg Sb ₂ O ₃	1,50	1,23	grisâtre
O	30 mg Co(ac) ₂	78 mg TPP	10,3 mg GeO ₂	1,33	0,94	bleuâtre
P	26 mg Zn(ac) ₂	78 mg TPP	10,3 mg GeO ₂	1,15	0,97	incolore
Q	11 mg Pb(ac) ₂ *)	19 mg TPP	10,3 mg GeO ₂	1,20	1,08	légèrement jaune
R	32 mg Cd(ac) ₂ *)	78 mg TPP	10,3 mg GeO ₂	1,32	1,09	légèrement jaune
S	18,4 mg Mn(ac) ₂	23,4 mg TTPI	10,3 mg GeO ₂	1,20	1,00	jaunâtre
T	26 mg Zn(ac) ₂	-	10,3 mg GeO ₂	0,74	0,39	incolore
U	14,7 mg Mn(ac) ₂	-	12,5 mg GeO ₂	0,58	0,29	jaunâtre
V	14,6 mg TII	-	-	0,76	0,62	jaune
W	14,7 mg Mn(ac) ₂	42 mg TPP	6,3 mg GeO ₂ 0,5 mg TTII	1,18	1,09	jaunâtre
X	14,7 mg Mn(ac) ₂	40 mg TTPI	6,3 mg GeO ₂ 8,7 mg Sb ₂ O ₃	0,57	0,49	grisâtre
Y	14,7 mg Mn(ac) ₂ 3,2 mg Mg(ac) ₂	72 mg TPP	6,3 mg GeO ₂	1,26	1,08	légèrement jaunâtre

*)

Pb(ac)₂ : acétate de plomb-(II)Cd(ac)₂ : acétate de cadmiumMg(ac)₂ : acétate de magnésium

TTPI : phosphite de triphényle

EXEMPLE 3

On compare les propriétés d'un polyester selon le tableau 1, expérience 6, et celles d'un polyester préparé selon le DE-OS 2 707 832, tableau 3.

Les résultats obtenus sont indiqués par le tableau 3
5 ci-après.

TABLEAU 3

	Système Catalytique ($\mu\text{g/g}$ *)	VSR, $\frac{\text{dl/g}}{\text{g}}$ avant après l'essai d'hydrolyse	Valeur jaune/bleu selon Gardner *
Polyester selon l'invention (ta- bleau 1, expérience 6)	Mn 60		
	Co 15		
	Ge 135	1,06	1,01
	Ti 10		
	P 80		+ 3,9
Polyester connu par l'Etat de la Technique (DE-OS 2.707.832, tableau 3)	Mn 84		
	Co 19		
	Sb 73	0,98	0,83
	Ti 69		
	P 123		+ 9,4

*) relativement aux unités acide téréphtalique

*) norme ASTM D 2244-68

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de téréphtalate de polyéthylène à poids moléculaire élevé, en deux étapes, dans lequel :

- a) en une première étape, on fait réagir un téréphtalate de dialkyle sur l'éthylène-glycol en présence de 35 à 290 parties par million de manganèse sous la forme d'un sel de manganèse-(II) et de 6 à 95 parties par million de cobalt sous la forme d'un sel de cobalt-(II), comme catalyseur, à des températures de 170 à 220°C, pour obtenir un produit de précondensation de bas poids moléculaire, puis on ajoute 45 à 140 parties par million de phosphore sous forme combinée,
- b) en une deuxième étape, on achève la condensation du produit de précondensation obtenu, en présence de catalyseurs, à des températures de 270 à 290°C et à basse pression, pour obtenir un téréphtalate de polyéthylène à poids moléculaire élevé,
- procédé caractérisé par le fait qu'à la deuxième étape, on ajoute au mélange de réaction, comme catalyseur, de 115 à 230 parties par million de germanium sous la forme d'un sel de germanium-(IV), ainsi que de 2 à moins de 20 parties par million de titane sous la forme d'un sel de titane-(IV), toutes les indications de quantités des constituants de catalyseur étant relatives aux unités acide téréphtalique, et qu'après avoir ajouté les constituants de catalyseur, pour exécuter la deuxième étape, on élève d'abord la température et qu'on abaisse ensuite continuellement la pression en dessous de 0,5 millibar.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'à la deuxième étape, on introduit de 120 à 160 parties par million de germanium sous la forme d'un sel de germanium-(IV) et de 5 à 15 parties par million de titane sous la forme d'un sel de titane-(IV), toujours relativement aux unités acide téréphtalique.